

CLIPPEDIMAGE= JP405114740A
PUB-NO: JP405114740A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05114740 A
TITLE: METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE
PUBN-DATE: May 7, 1993
INVENTOR-INFORMATION:
NAME
ISHIHARA, SEIICHI
INT-CL_(IPC): H01L029/788; H01L029/792

US-CL-CURRENT: 257/321

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the storage holding characteristics of a semiconductor device by a method wherein when a tunnel insulating film, which is used for MNOS and MONOS nonvolatile memories, is formed, the mixed gas of N<SB>2</SB>O gas and H<SB>2</SB>O gas is fed in a furnace, in which a semiconductor substrate is loaded.

CONSTITUTION: O<SB>2</SB> gas and H<SB>2</SB> gas are burned and turned into water vapor, and this water vapor is introduced into a furnace in which a semiconductor substrate is loaded, whereby the substrate is subjected to wet oxidation, the interface of an Si film with an SiO<SB>2</SB> film becomes flat and a highly reliable tunnel insulating film is formed. N<SB>2</SB>O gas and H<SB>2</SB>O gas are introduced in the furnace. Here the ratio of the N<SB>2</SB>O gas to the H<SB>2</SB>O gas is maintained at a ratio of roughly 9:1. Thereby, the Si film is oxidized and a tunnel insulating film of a tapered band gap, which is small on the side of the Si substrate and is large on the side of an SiN film, is formed. Thereby, the program speed is increased and the storage holding characteristics of a semiconductor device can be improved.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-114740

(43)公開日 平成 5 年(1993) 5 月 7 日

(51)IntCl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 29/788 29/792			H 0 1 L 29/ 78	3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 2 頁)

(21)出願番号	特願平3-302726	(71)出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22)出願日	平成 3 年(1991)10月23日	(72)発明者	石原 整一 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
		(74)代理人	弁理士 小林 英一

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】 プログラムスピードが早く、記憶保持特性が良く、かつ固定電荷の発生しないトンネル絶縁膜を形成する。

【構成】 N₂O ガスとH₂O とがほぼ9 : 1の割合で混合されたガスでSi基板をウェット酸化することによって目的とするトンネル絶縁膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 MNOS型、MONOS型構造不揮発性記憶素子に使用する電荷がトンネル可能な膜厚の絶縁膜を半導体基板上に形成するに際し、

N₂O ガスとH₂O とが $\text{ほ} \times 9 : 1$ の割合で混合されたガスを、半導体基板が装入されている800℃～900℃のファーンエスに供給し、トンネル絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造方法特に電荷がトンネル可能な膜厚の絶縁膜（以下トンネル絶縁膜という）の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、MNOS (Metal-Nitride-Oxide-Semiconductor) 型やMONOS (Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor) 型の不揮発性記憶素子に使用するトンネル絶縁膜は、つぎの方法で形成されていた。すなわち①N₂ガスで希釈した低濃度O₂ガス雰囲気中でのドライ酸化、②N₂またはNH₃ガスを直接Si基板に反応させる直接熱窒化、③一旦酸化膜を作って、その酸化膜を高温中においてNH₃ガスで窒化するNH₃熱窒化。

【0003】こゝで①のドライ酸化法では、プログラムスピードを早くするためにトンネル絶縁膜を薄くすると記憶保持特性が悪くなり、また②の直接熱窒化法でもプログラムスピードを早くするためにバンドギャップを小さくすると記憶保持特性が悪くなる。すなわち①、②の方法ではプログラムスピードと記憶保持特性とが相反する結果となる。さらに③のNH₃熱窒化法ではトンネル絶縁膜中にNH₃から解離した水素が多量に入り、この水素が電子をトラップし固定電荷が発生、増加して消去ができなくなり書換え寿命が短いという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のような現状に鑑み、プログラムスピードが早く記憶保持特性が良くかつ固定電荷の発生しないトンネル絶縁膜を形成する技術を提供するためになされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、MNOS型、MONOS型不揮発性記憶素子に使用するトンネル絶縁膜を形成するに際し、N₂O ガスとH₂O とが $\text{ほ} \times 9 : 1$ の割合で混合されたガスを、半導体基板が装入されている800℃～900℃のファーンエスに供給し、トンネル絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法であ

る。

【0006】

【作用】本発明の構成、作用を以下に説明する。先ず①、H₂ガスを外部燃焼装置に入れて燃焼させ水蒸気にして、これを半導体基板が装入されているファーンエスに導入する。したがってウェット酸化となり、SiとSiO₂との界面がドライ酸化に比べてよりフラットとなり高信頼性のトンネル絶縁膜が形成される。一方、N₂O がファーンエスに同時に導入される。こゝでN₂O ガスとH₂O との比は、 $\text{ほ} \times 9 : 1$ の割合に維持される。N₂O が導入されることによってSiが酸化され、SiO₂よりむしろ SiO_nに近いトンネル酸化膜が形成される。ここで、所望の酸化速度が得られるように、N₂ガスあるいはArガスで希釈してよい。

【0007】したがって、Si基板側でバンドギャップが小さくSiN膜側でバンドギャップが大きいテーパーバンドギャップのトンネル絶縁膜が形成される。さらに従来のNH₃熱窒化の場合のように解離した水素がないので固定電荷が発生、増加することはない。以上のように、本発明によるとSi基板側でバンドギャップが小さく、SiN膜側でバンドギャップが大きいテーパーバンドギャップのトンネル絶縁膜が形成されプログラムスピードが早く、記憶保持性が良く、かつそのトンネル絶縁膜中に水素が少ないため固定電荷の発生がなく書換え寿命が長くなる。

【0008】

【実施例】O₂ガス0.05l/minとH₂ガス0.1l/minとを外部燃焼装置に導入し、水蒸気0.1l/minを発生させ、Si基板を装入しているファーンエスに導入した。一方、0.9l/minのN₂Oガスと9l/minのN₂ガスを同時にファーンエス温度800℃～900℃のファーンエスに導入しSi基板を酸化した。この結果、酸化時間15～30分で膜厚20Å程度のトンネル絶縁膜が形成された。従来の①ドライ、酸化法、②直接熱窒化法、③NH₃熱窒化法で作成したトンネル絶縁膜に比べると、このトンネル絶縁膜はプログラムスピードが5倍（同じ記憶保持特性の場合）早く、記憶保持特性が3倍（同じプログラムスピードの場合）良く、かつ書換え寿命が2倍長くなった。

【0009】

【発明の効果】本発明によると、前述のとおり従来のトンネル絶縁膜に比べプログラムスピードが早く記憶保持特性が良く、かつ書換え寿命の長いトンネル絶縁膜を形成することができる。